Ueber

Dinitrozimmtsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Jacob Mähly
aus Basel.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1883.

Ueber

Dinitrozimmtsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Jacob Mähly
aus Basel.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0166

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. **P. Friedländer**, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen Beistand mit Rath und That, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. **A. Baeyer**, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Während der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe in aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen meist leicht und glatt durch Einwirkung von Salpetersäure stattfindet, gelingt die gleiche Reaktion in der Fettreihe bekanntlich nur selten und in speciellen Fällen. Nach den Untersuchungen von Victor Meyer[1]) entstehen analoge Verbindungen der Fettreihe fast nur bei Einwirkung von Silbernitrit auf die entsprechenden Halogenderivate, und nur in einigen Fällen konnte die Bildung von wahren Nitrofettkörpern durch direktes Nitriren bei Einwirkung von Salpetersäure constatirt werden.

So bildet sich beispielsweise Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$ [2]), beim Behandeln von Nitroform mit conc. Salpetersäure, Diliturs äure nach derselben Reaktion aus Barbitursäure, während die Bildung von Dichlordinitromethan[3]), $CCl_2(NO_2)_2$, aus Naphtalinchlorid, von Dinitroaethan und Dinitropropan aus Propion, $(C_2H_5)_2CO$, resp. Butyron, $(C_3H_7)_2CO$ [4]), von Trinitroacetonitril, $C(NO_2)_3CN$ aus Fulminursäure[5]) oder von Tri-

1) Berl. Ber. IX, 529.
2) Schischkow, Ann. 119, 248.
3) Marignac, Ann. 38, 16.
4) Chanzel, Bull. 31, 504.
5) Schischkow, Ann. 49, 310.

bromdinitropropionsäure aus Dibromphloroglucin[1]) in complicirteren, zum Theil noch nicht genügend aufgeklärten Reaktionen ihre Ursache findet.

Anderseits scheint die Bildung höherer Nitrofettsäuren (Nitrocaprinsäure, Nitrostearinsäure) nach neuern Untersuchungen von Lewkowitsch[2]) zweifelhaft.

Durch die nachfolgende Untersuchung wird nun die geringe Zahl der beobachteten Fälle direkter Nitrirung bei Fettkörpern um ein interessantes Beispiel vermehrt, indem sich nachweisen lässt, dass ein Wasserstoff in der fetten Seitenkette der Paranitrozimmtsäure in glatter Weise beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Zweifellos ist bei dieser Reaktion die tertiäre, aromatischen Kohlenstoffen analoge, Bindung = CH — ein wesentlicher Grund für den glatten Verlauf der Nitrirung, da die der doppelten Bindung entbehrende Paranitrohydrozimmtsäure bei gleicher Behandlung ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt.

1) Benedikt, Ann. 184, 255.
2) Journ. f. pr. Ch. 20, 161.

Theoretischer Theil.

Nach den Untersuchungen von Gabriel und Zimmermann[1]) bildet die Paranitrohydrozimmtsäure beim weitern Nitriren eine Orthoparadinitrohydrozimmtsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_2-CH_2-COOH\\(2)\ NO_2\\(4)\ NO_2\end{cases}$$

Die weitere Nitrirung der Paranitrozimmtsäure wurde von P. Friedländer in der Voraussetzung ausgeführt, eine analog constituirte Dinitrozimmtsäure zu erhalten. In der That gelang demselben beim Nitriren des Paranitrozimmtsäureaethylaethers die Darstellung eines Dinitroaethers von der entsprechenden Zusammensetzung; es zeigte jedoch eine nähere Untersuchung sofort, dass die Verbindung nicht die erwartete Constitution besitzen konnte. Bei der Oxydation lieferte sie nämlich glatt Paranitrobenzoësäure, resp. Paranitrobenzaldehyd, und der eingetretene Salpetersäurerest musste sich daher mit der Seitenkette der Paranitrozimmtsäure in Verbindung gesetzt haben.

Es galt nun zunächst, die Frage zu entscheiden, ob die entstandene Verbindung als ein Derivat des Salpetrigsäureaethers (= C⌶O — NO) zu betrachten sei, oder ob der-

1) Berl. Ber. XIII, 1680.

selbe eine wahre Nitroverbindung darstelle, und welches H-Atom der Seitenkette in diesem Fall durch die Nitrogruppe vertreten wäre.

Die Lösung dieser Fragen gelang durch die Auffindung zweier wesentlich von einander verschiedener Reaktionen, welche beide, von einander unabhängig, zu dem nämlichen Resultat führten.

I. Kocht man den nitrirten Paranitrozimmtsäureaether mit Wasser, so findet ein glatter Zerfall des Moleküls statt; die hierbei entstehenden Produkte sind: Paranitrobenzaldehyd, Nitromethan, Kohlensäure und Alkohol, und der Vorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_{11} H_{10} N_2 O_6 + 2 H_2 O = C_7 H_5 NO_3 + CH_3 \cdot NO_2 + CO_2 + C_2 H_5 \cdot OH.$$

In ähnlicher Weise wirken verdünnte oder concentrirte Säuren auf die Verbindung ein; es entsteht gleichfalls Paranitrobenzaldehyd, Alkohol und Kohlensäure in theoretischer Menge; an Stelle des Nitromethans aber enthält die vom Aldehyd befreite Reaktionsflüssigkeit eine entsprechende Menge von an die betreffende Säure gebundenem Hydroxylamin, das sich in bekannter Weise durch Einwirkung von Säure auf das zunächst entstehende Nitromethan gebildet hatte.

Aus der angeführten Zersetzung ist man in hohem Grade berechtigt, zu schliessen: erstens, dass der eingetretene Salpetersäurerest in der That (wegen der Bildung von Nitromethan) ein Wasserstoffatom in Form der Nitrogruppe ersetzt hat; zweitens, dass diese Substitution (wegen der gleichzeitigen Bildung von Aldehyd und Kohlensäure) am zweiten Kohlenstoffatom (in der α-Stellung) vor sich gegangen ist; die Strukturformel der erhaltenen Nitroverbindung ist daher die folgende:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)\cdot COO\cdot C_2H_5\\ NO_2\end{cases},$$

und der beschriebene Zerfall des Moleküls vollzieht sich durch Aufnahme von Wasser an der Stelle der doppelten Bindung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)\cdot COO\cdot C_2H_5\\ NO_2\end{cases} + 2\,H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}\overset{O}{CH} = \overset{HH}{C}(NO_2) - COO\cdot C_2H_5\\ NO_2\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\ NO_2\end{cases} + CH_3\cdot NO_2 + CO_2 + C_2H_5\cdot OH.$$

II. Eine weitere Stütze für die Annahme obiger Constitution der nitrirten Paranitrozimmtsäure fand ich in folgender Reaktion:

Es gelang bei sehr vorsichtiger Reduktion des nitrirten Paranitrozimmtsäureaethers die Bildung einer Diamidohydrozimmtsäure nachzuweisen, welche sich als identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp[1]) dargestellten Paraamidophenylalanin erwies und wie dieses durch Einwirkung von salpetriger Säure in Tyrosin übergeführt wurde. Da letzteres nach den Untersuchungen Erlenmeyers nur das α-Amidoderivat der Paraoxyphenylpropionsäure sein kann[2]), kommt auch einer Nitrogruppe des Dinitrozimmtsäureaethers die α-Stellung zu und die Strukturformel desselben ist daher in folgender Weise zu schreiben:

---

1) Berl. Ber. XV, 1544.
2) Berl. Ber. XV, 1006 und l. c.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = C(NO_2) \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ NO_2, \end{cases}$$

denn wäre die NO_2-Gruppe in Form eines Salpetrigsäureaethers eingetreten, so hätte sie bei der Reduktion ihren Stickstoff unter Ammoniakbildung abspalten müssen.

Man sieht leicht, dass der Verlauf beider Reaktionen durch dieselbe Formel bedingt sein muss; es ist daher die Richtigkeit der Ansicht über die Constitution der Dinitrozimmtsäure als bewiesen zu betrachten.

Die experimentellen Belege finden sich in nachfolgender Untersuchung zusammengestellt.

Experimenteller Theil.

Dinitrozimmtsäureaethylaether.

Zur Darstellung des Dinitrozimmtsäureaethylaethers wurde Paranitrozimmtsäureaethylaether benutzt, wie derselbe in nicht ganz reinem Zustande von der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen geliefert wird, wo man ihn bei der Fabrikation der Orthonitrophenylpropiolsäure als Nebenprodukt gewinnt. — Ohne dass eine vorhergehende Reinigung nöthig wäre, wird er (2 Theile) in ein Gemisch von rauchender, reiner Salpetersäure (5 Theile) und conc. Schwefelsäure (9 Theile) unter Umrühren nach und nach eingetragen, wobei man durch Kühlwasser dafür sorgt, dass infolge der schwachen Wärmeentwicklung die Temperatur sich nicht über 30° erhöhe. Der Paranitrozimmtsäureaether löst sich leicht in dem Nitrirungsgemisch auf, das nach beendigter Operation auf Eis gegossen wird. Es lassen sich so bequem 80 bis 100 Gramm auf einmal verarbeiten.

Die sich zuerst milchig ausscheidende, klebrige Masse wird nun 1 bis 2 Tage mit Wasser stehen gelassen und darauf mit frischem Wasser und verdünnter Sodalösung durchgeknetet, bis die äusserst hartnäckig anhaftenden letzten Spuren von Säure entfernt sind, worauf die Masse bald zu einem harten, brüchigen Kuchen erstarrt.

Zur Reinigung kocht man das getrocknete Reaktionsprodukt am besten mit Benzol, woraus es beim Erkalten durch Ligroïn in Form von glänzenden, weissen, flimmernden Blättchen ausgeschieden wird.

Ist trotz dem Auswaschen mit Sodalösung der Dinitroaether noch nicht völlig von Säure und andern fremden verunreinigenden Substanzen befreit, so ist das Umkrystallisiren aus Aether dem aus Benzol vorzuziehen; man schüttelt zu diesem Zweck am besten direkt die milchige Suspension mit Aether aus, hebt denselben ab und wäscht ihn mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser, worauf er in kurzer Zeit eine reichliche Menge hellgelber, glänzender, durchsichtiger Blätter fallen lässt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel chemisch rein sind.

Auf dieselbe Weise wird der Dinitrozimmtsäuremethylaether dargestellt und gereinigt.

Die so erhaltenen Verbindungen gaben bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel

$$C_{11}H_{10}N_2O_6, \text{ resp.}$$
$$C_{10}H_8N_2O_6$$

stimmten.

I.

0,2355 gr Subst. gaben:

0,4267 CO_2 und 0,0828 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_6$:
C = 49,42 %	C = 49,63 %.
H = 3,91 %	H = 3,79 %.
	N = 10,56 %.

II.

0,2512 gr Subst. gaben:

0,4601 CO_2 und 0,0885 H_2O.

Gefunden:
C = 49,95 %
H = 3,92 %

III.

0,2100 gr Subst. gaben:

20,4 cc. N = 0,0233 N.

Gefunden:

N = 11,10 %

IV.

0,2213 gr Subst. gaben:

21,3 cc N = 0,0246 N.

Gefunden:

N = 11,14 %

I.

0,2564 gr Subst. gaben:

0,4522 CO_2 und 0,0792 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_8 N_2 O_6$:
C = 48,08 %	C = 47,62 %.
H = 3,39 %	H = 3,17 %.

Der Dinitrozimmtsäureaethylaether schmilzt bei 109° bis 110°, der Methylaether bei 127°, bei höherm Erhitzen zersetzen sich beide. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, schwieriger (in krystallinischer Form) in Aether und sind in Ligroin und in Wasser nahezu unlöslich; in Alkohol lösen sie sich leicht, jedoch unter Veränderung (s. weiter unten).

Bei der Einwirkung energischer Oxydationsmittel (kurzes Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig) werden sie glatt und quantitativ in Paranitrobenzoësäure verwandelt, während schwächer wirkende Mittel, wie chromsaures Kali und Eisessig, Salpeterschwefelsäure u. a. eben so glatt Paranitrobenzaldehyd liefern. Auf diese Weise dargestellt stimmt der Paranitrobenzaldehyd in seinen

Eigenschaften vollständig mit dem von O. Fischer und Ph. Greiff[1]) aus Paranitrobenzylchlorid erhaltenen überein; er schmilzt bei 106° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden:

C = 55,34 %, H = 3,46 %, N = 9,60 %.

Berechnet:

C = 55,63 %, H = 3,31 %, N = 9,23 %.

Obwohl in Wasser fast unlöslich, werden die beiden Dinitrozimmtsäureaether bei längerm Kochen mit Wasser angegriffen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit viel Wasser (ca. 50 Th.) am Rückflusskühler erhält man schliesslich eine fast farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten lange weisse Nadeln von reinem Paranitrobenzaldehyd (Schmp. 106°) auskrystallisiren. Während des Kochens ist die Entwicklung reichlicher Mengen CO_2 durch vorgelegtes Barytwasser leicht zu constatiren. Beim Ueberdestilliren der Reaktionsflüssigkeit gehen mit den ersten Tropfen des Destillates Aethyl- resp. Methylalkohol über, sodann entweicht mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge eines leicht flüchtigen, unlöslichen, intensiv riechenden Oeles, das durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge, die es mit hellgelber Farbe löst, von gleichzeitig übergegangenem Paranitrobenzaldehyd getrennt wird. Das Verhalten dieses Oeles (Löslichkeit in Alkalien, Nitrolsäurereaktion [s. V. Meyer, Ann. 180, 139]) lassen an seiner Identität mit Nitromethan keinen Zweifel.

Die Bildung dieser Zersetzungsprodukte findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)\cdot COO\cdot C_2H_5\\ NO_2\end{cases} + 2\,H_2O =$$

1) Berl. Ber. XIII, 670.

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} + CH_3 \cdot NO_2 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

In ähnlicher Weise verläuft die Zersetzung des Dinitroaethyl- oder Methylaethers durch verdünnte oder concentrirte Salzsäure und durch verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen auf ca. 120°; hierbei muss jedoch die leichte Zersetzbarkeit des zuerst gebildeten Spaltungsproduktes (des Nitromethans) in Rechnung gezogen werden; dasselbe wird bekanntlich nach den Untersuchungen von V. Meyer durch Säuren gespalten, indem sich unter Wasseraufnahme Ameisensäure und Hydroxylamin bildet; letztere Base tritt nun unter gewissen Umständen mit dem gleichzeitig gebildeten Paranitrobenzaldehyd in Reaktion und gibt so zur Bildung eines Körpers Veranlassung, der als ein Repräsentant der von V. Meyer unlängst entdeckten und charakterisirten Gruppe der Aldoxime aufzufassen ist.

Erhitzt man nämlich den Dinitrozimmtsäureaether in kleinen Portionen (bei grösserer Menge erleidet derselbe unter spontaner Erhöhung der Temperatur vollständige Zersetzung) mit wenig conc. Schwefelsäure auf ca. 100°, so tritt plötzlich eine stürmische Gasentwicklung (CO_2 und CO) ein; trägt man nach beendigter Reaktion die Lösung in kaltes Wasser ein und versetzt unter Abkühlung mit wenig überschüssiger Natronlauge, so lösen sich die zuerst ausgeschiedenen, krystallinischen Flocken mit brauner Farbe vollständig auf. Aus dieser Lösung fällt Kohlensäure hellgelbe Krystalle einer neuen Verbindung, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind und bei 128° schmelzen.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH=N.OH\\NO_2\end{cases}$:

$N = 16{,}86\ \%$.

0,2624 gr Subst. gaben:

$$40{,}4\ ^{cc.}\ N = 0{,}0446\ N.$$

Gefunden:

$$N = 16{,}98\ \%.$$

Die Verbindung besitzt unzweifelhaft die Zusammensetzung eines Paranitrobenzaldoxims: durch Wasser wird sie nicht angegriffen, spaltet sich aber beim Erhitzen mit Salzsäure in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, das sich durch seine charakteristischen Reaktionen (spontanes Reduciren von Kupfer- und Quecksilbersalzen) sofort als solches erkennen liess. Ferner wurde die eben entwickelte Constitution des Condensationsproduktes durch die Synthese desselben aus Hydroxylamin und Paranitrobenzaldehyd bewiesen.

Angesichts dieser Reaktionen wird folgendes Verhalten des Paranitrozimmtsäureaethers ohne weiteres verständlich. Wird derselbe in einer Schale mit Salzsäure unter wiederholter Erneuerung der letztern zur Trockne verdampft, so bleibt, während der Aldehyd mit den Wasserdämpfen entweicht, als einziger Rückstand eine ansehnliche Menge eines weissen, krystallinischen Salzes — salzsaures Hydroxylamin — zurück.

Anders als gegen HCl verhält sich Paranitrozimmtsäureaether gegen HBr; es wird nämlich, besonders leicht, wenn man zur Lösung des Dinitroaethers in Eisessig eine concentrirte Lösung von BrH in Eisessig zufügt, von dem ungesättigten Dinitroaether ein Molekül BrH aufgenommen unter Bildung eines krystallinischen Additionsproduktes, das jedoch nicht isolirbar ist, da es, von der Mutterlauge getrennt, an der Luft, schneller beim Stehen über Kalk, den aufgenommenen Bromwasserstoff wieder abgiebt und den Dinitroaether in Form einer halbflüssigen, zähen Masse regenerirt.

Wendet man zur Erzielung eines Additionsproduktes anstatt der BrH-Säure freies Brom an, so gelangt man nicht zum Ziel, da dasselbe weder in gelöstem, noch in dampfförmigem Zustand von der Verbindung aufgenommen wird. Es stimmt dies Verhalten einigermassen mit dem der Paranitrozimmtsäure (welche nach der Beobachtung von V. Drewsen[1]) Brom allerdings, aber weit schwerer addirt als die Zimmtsäure), noch besser aber mit dem der Orthonitrophenylpropiolsäure überein, welche als eine zweifach ungesättigte Säure nur ein Molekül Brom addirt; es scheint also die Gegenwart der negativen Nitrogruppe die Additionsfähigkeit der Seitenkette gegenüber Brom bedeutend abzuschwächen, es ist mithin leicht verständlich, dass dieselbe beim Eintritt einer zweiten Nitrogruppe (und zwar in die ungesättigte Seitenkette selbst) ganz verschwinden muss.

Weniger glatt und einfach als die Spaltung durch Säuren sind die Zersetzungen, welche der Dinitrozimmtsäureaether durch Alkalien erleidet. Während er in der Kälte von kohlensauren und kaustischen Alkalien nicht gelöst, nach einiger Zeit aber unter Braunfärbung zersetzt wird, löst er sich beim Erhitzen mit diesen Reagentien unter sofort eintretender vollständiger Zersetzung auf und es lassen sich in der dunkelbraunen, binnen kurzer Zeit sich trübenden Lösung neben amorphen, humusartigen Produkten Paranitrobenzoësäure, Paranitrobenzaldehyd, salpetrige Säure und Kohlensäure nachweisen. Daneben entsteht unter gewissen, nicht sehr leicht zu treffenden Bedingungen ein charakteristisches Produkt, über dessen Constitution jedoch bis dahin noch nichts sicheres bestimmt ist.

Wenn man nämlich 1 Theil Dinitrozimmtsäureaether mit dem ca. 10 fachen Gewicht Sodalösung und 30 Gewichts-

1) Ann. 212, 150.

theilen Wasser kurze Zeit bis zur hellen Braunfärbung kocht, so löst sich alles klar auf; plötzlich aber erfüllt sich das Gefäss mit einer Wolke, braun glänzender, flimmernder Blättchen, welche nach dem Erkalten, das man zweckmässig durch Kühlwasser beschleunigt, abfiltrirt und aus heissem Aceton unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Verbindung erscheint dann in Form hellgelber, lebhaft schillernder, leichter Blättchen, welche bei 188° schmelzen.

In Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, lösen sie sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser und Alkohol ausgenommen, auch in concentrirter Schwefelsäure leicht auf und krystallisiren beispielsweise aus Eisessig beim Verdunsten in langen, dünnen Spiessen.

Die Analyse liess auf eine Zusammensetzung nach der Formel

$$C_{14}H_{10}N_2O_3 \text{ oder } C_{14}H_{11}N_2O_3$$

schliessen.

I.

0,2644 gr Subst. gaben:

0,6374 CO_2 und 0,1033 HO_2.

Gefunden:

C = 65,73 %

H = 4,35 %.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_3$:	für $C_{14}H_{11}N_2O_3$:
C = 66,14 %.	C = 65,88 %.
H = 3,93 %.	H = 4,31 %.
N = 11,02 %.	N = 10,98 %.

II.

0,2543 gr Subst. gaben:

0,6136 CO_2 und 0,0972 H_2O.

Gefunden:

C = 65,80 %.

H = 4,23 %.

III.

0,2432 gr Subst. gaben:

23,4 cc. N = 0,0265 N.

Gefunden:

N = 10,91 %.

IV.

0,2791 gr Subst. gaben:

26,8 cc. N = 0,0302 N.

Gefunden:

N = 10,83 %.

Salze des Dinitrozimmtsäureaethers.

Während es wegen der grossen Unbeständigkeit des Dinitroaethers gegen Alkalien nicht möglich war, salzartige Verbindungen mit denselben zu erhalten, gelang es mir, unter Anwendung von aetherischem Ammoniak, solche zu gewinnen, und zwar verfuhr ich so: kleine Mengen (höchstens ein Gramm auf einmal) des Dinitroaethers wurden in 70—80 Theilen Aether gelöst und ein Strom Ammoniak eingeleitet; nach kurzer Zeit erfolgte die Ausscheidung einer grünlich-weissen Masse, die bei längerem Einleiten schmutzig blau wurde. Bevor dieser Punkt eintrat, filtrirte ich möglichst rasch ab, da sich die gebildete Ammoniakverbindung an der Luft äusserst rasch zersetzt, wusch mit Aether aus und löste den Niederschlag noch feucht in Wasser, worin er sich, besonders bei Anwesenheit einer Spur Ammoniak, klar auflöst. Aus dieser Lösung, die aber nach kurzer Zeit durch Zersetzung des Ammoniaksalzes in Dinitroaether und Ammoniak sich trübt, lassen sich durch doppelte Umsetzung die Salze der Metalle in Form amorpher, unlöslicher Niederschläge erhalten, die sämmtlich sehr unbeständig sind; das Cu- und Ni-Salz sind hellgrüne, das Ag-, Pb-, Ca- und

Ba-Salz weisse bis graue Fällungen. Es wurden analysirt das Ag- und Ba-Salz des Dinitromethylaethers.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7N_2O_6Ag + H_2O$:
I. Ag = 27,90 %.	Ag = 28,64 %.
II. Ag = 27,97 %.	
III. Ag = 28,61 %.	

	Berechnet für $(C_{10}H_7N_2O_6 + H_2O)_2Ba$:
I. Ba = 20,77 %.	Ba = 20,30 %.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Salze bei ihrer Bildung ein Molekül Wasser aufgenommen haben; dasselbe darf aber, wie weiter unten gezeigt wird, nicht als Krystallwasser, sondern muss als Constitutionswasser aufgefasst werden, sodass diese Salze sich nicht von einem Dinitrozimmtsäureaether ableiten, sondern als Derivate einer Paranitrophenylnitromilchsäure aufzufassen sind. Da nämlich nach den Untersuchungen von V. Meyer über die Nithroaethane die Nitrogruppe nur denjenigen Wasserstoffatomen saure Eigenschaften ertheilt, welche mit ihr zugleich an einem Kohlenstoffatom sitzen, ist der Schluss gerechtfertigt, dass sich auch bei der eben erwähnten Salzbildung das Wassermolekül dieser Beobachtung entsprechend an den Dinitrozimmtsäureaether angelagert, und sich demnach das Salz eines Paranitrophenyl-β-oxynitropropionsäureaethers gebildet hat:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)\cdot COO\cdot CH_3\\ NO_2\end{cases} + NH_3 + H_2O =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH(OH) - C(NO_2)(NH_4)\cdot COO\cdot CH_3\\ NO_2.\end{cases}$$

Mit der Annahme einer derartigen Wasseranlagerung bei der Salzbildung stimmt auch die Beobachtung, dass auf

Zusatz von Säuren zu den Lösungen der Salze in Wasser — schon durch Kohlensäure werden dieselben zerlegt — sich zuerst Oeltröpfchen ausscheiden, die erst nach einiger Zeit fest werden; vermuthlich stellen dieselben den freien Paranitrophenyl-β-oxynitropropionsäureaether dar, der aber in kurzer Zeit unter Wasserabspaltung in den festen Dinitrozimmtsäureaether übergeht.

Eine weitere Stütze findet obige Hypothese in dem Verhalten der Dinitrozimmtsäureaether gegen Alkohol, mit welchem sie sich, wie in Folgendem beschrieben wird, unter Bildung aethoxylirter und methoxylirter Paranitrophenylnitropropionsäureaether verbinden.

Versuche, durch Einwirkung von Haloidalkylen auf das Silbersalz des Paranitrophenylnitromilchsäureaethers alkylsubstituirte Produkte zu erhalten, wurden aufgegeben, da die Reaktionsprodukte — ölige, schlecht charakterisirte Substanzen — wenig zu näherer Untersuchung einluden.

Paranitrophenyl-β-methoxynitropropionsäureaether.

Ein äusserst eigenthümliches Verhalten, welches die Untersuchung der Dinitroprodukte anfänglich nicht wenig verzögerte und erschwerte, zeigen dieselben gegenüber Aethyl- oder Methylalkohol. Krystallisirt man beispielsweise den Dinitrozimmtsäuremethylaether aus Methylalkohol um, so erleidet sein Aussehen keine auffallenden Veränderungen, indessen sinkt der Schmelzpunkt auch bei Anwendung von ganz reiner Substanz um 9 bis 10°, und bei der Analyse wurden jetzt Zahlen erhalten, die, auf den Dinitrozimmtsäuremethylaether bezogen, für den Kohlenstoffgehalt um 1% zu niedrig, für den Wasserstoffgehalt um 1% zu hoch waren.

Diese Werthe stimmen jedoch, wie sich schliesslich herausstellte, auf eine Verbindung des Dinitrozimmtsäure-

methylaethers mit einem Molekül Methylalkohol; es hat somit der erstere beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol ein Molekül des letzteren fixirt und damit eine sehr beständige, wohl charakterisirte Verbindung eingegangen; ganz analog verhält er sich beim Umkrystallisiren aus Aethylalkohol.

Die einfachste und naheliegendste Annahme nun, dass in diesen Verbindungen der Alkohol die Rolle eines Krystallalkohols spiele, oder dass das Produkt als eine sogenannte Molekularverbindung aufzufassen sei, analog denjenigen zahlreicher organischer Körper mit Benzol, Phenol, Pikrinsäure u. a., wurde bald unwahrscheinlich und zuletzt unhaltbar, als ich die Beobachtung machte, dass dieses Alkoholmolekül äusserst fest und unzertrennlich mit dem Dinitroaether verbunden war; denn weder durch Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt, noch durch kurzes Kochen mit Wasser, noch durch Umkrystallisiren aus andern Lösungsmitteln, noch durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bis auf 90° war es möglich, eine Trennung des Alkoholmoleküls von dem des Dinitroaethers herbeizuführen. Energischer wirkende Mittel waren ausgeschlossen, da sie eine Spaltung des ganzen Moleküls einleiteten.

Dieses Verhalten in Verbindung mit den weiter unten beschriebenen Eigenschaften des Körpers, keinen Bromwasserstoff zu addiren und mit Alkalien und Metallen viel leichter und viel beständigere Salze zu bilden als der freie Dinitroaether, rechtfertigt den Schluss, dass diese Substanzen wirkliche Additionsprodukte ungesättigter Verbindungen seien, d. h. dass sie ein Molekül Alkohol chmisch gebunden enthalten und als alkylirte Dinitromilchsäureaether zu betrachten seien.

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)\cdot COO\cdot CH_3\\ NO_2\end{cases} + C_2H_5OH =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH(O\cdot C_2H_5) - CH(NO_2)\cdot COO\cdot CH_3\\ NO_2.\end{cases}$$

Eine erwünschte Bestätigung erhielt diese Annahme durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung über die Benzalmalonsäure von Claisen und Crismer;[1]) beim Verseifen des Aethers dieser Säure durch alkoholisches Kali erhielten diese Forscher das Kalisalz einer Benzalmalonsäure, welche ein Molekül Alkohol chemisch gebunden enthielt und die demnach als Aethoxybenzylmalonsäure anzusprechen ist.

Die vollständige Analogie dieses von Claisen und des von mir beobachteten Falles ist ohne weiteres ersichtlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Benzalmalonsäure eine carboxylirte Zimmtsäure ist, welche die negative Carboxylgruppe an derselben Stelle hat, wo in der Dinitrozimmtsäure die Nitrogruppe steht:

$$C_6H_5 - CH = C(COOH) - COOH + C_2H_5\cdot OH =$$
$$= C_6H_5 - CH(O\cdot C_2H_5) - CH(COOH) - COOH;\ \text{und}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2) - COOH\\ NO_2\end{cases} + C_2H_5\cdot OH =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH(O\cdot C_2H_5) - CH(NO_2) - COOH.\\ NO_2.\end{cases}$$

Um diese Anlagerung von Alkohol an eine ungesättigte Verbindung an verschiedenen Beispielen zu constatiren, wurden dargestellt und analysirt:

---

1) Ann. 218. 129.

Paranitrophenyl-β-aethoxynitropropionsäuremethylaether.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH(O \cdot C_2H_5) \quad CH(NO_2) \cdot COO \cdot CH_3 \\ NO_2. \end{cases}$$

I.

0,2895 gr Subst. gaben:

0,5085 CO_2 und 0,1294 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
47,89 % C.	C = 48,32 %.
4,94 % H.	H = 4,70 %.
	N = 9.38 %.

II.

0,2802 gr Subst. gaben:

0,4922 CO_2 und 0,1210 H_2O.

Gefunden:

47,90 % C.

4,80 % H.

III.

0,2828 gr Subst. gaben:

22,0 cc. N = 0,0259 N.

Gefunden:

N = 9,15 %.

IV.

0,2842 gr Subst gaben:

23 cc. N = 0,0271 N.

Gefunden:

N = 9,55 %.

Paranitrophenyl-β-**meth**oxynitropropion-
säure**methyl**aether.

$$C_6H_4\begin{cases}CH(O\cdot CH_3)-CH(NO_2)\cdot COO\cdot CH_3\\ NO_2\end{cases}.$$

I.

0,2869 gr Subst. gaben:
0,4893 CO_2 und 0,1256 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
46,50 % C.	C = 46,47 %.
4,84 % H.	H = 4,24 %.
	N = 9,85 %.

II.

0,2747 gr Subst. gaben:
0,4751 CO_2 und 0,1101 H_2O.

Gefunden:
47,14 % C.
4,44 % H.

III.

0,2507 gr Subst. gaben:
21,5 cc. N = 0,0248 N.

Gefunden:
N = 9,68 %.

Paranitrophenyl-β-**aeth**oxynitropropion-
säure**aethyl**aether.

$$C_6H_4\begin{cases}CH\cdot(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot COO\cdot C_2H_5\\ NO_2\end{cases}.$$

0,2660 gr. Subst. gaben:
0,4857 CO_2 und 0,1257 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
49,79 % C.	C = 50,00 %.
5,25 % H.	H = 5,12 %.

Paranitrophenyl-β-**meth**oxynitropropion-
säure**aethyl**aether.

$$C_6H_4\begin{cases}CH\cdot(O\cdot CH_3)-CH(NO_2)-COO\cdot C_2H_5\\ NO_2.\end{cases}$$

0,2867 gr Subst. gaben:
0,5108 CO_2 und 0,1266 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
48,58 % C.	C = 48,32 %.
4,90 % H.	H = 4.70 %.

Alle diese aethoxylirten und methoxylirten Paranitrophenylnitropropionsäureaether werden am einfachsten erhalten, wenn man den brüchigen Kuchen (den man beim Nitriren des Paranitrozimmtsäureaethers erhält, nachdem man das Nitrirungsgemisch auf Eis gegossen) mit Aethyl- resp. Methylalkohol kocht und heiss filtrirt; es scheidet sich dann beim Erkalten eine reichliche Menge schöner, fast reiner, weisser Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein sind; aus Aether scheiden sie sich beim Verdunsten unverändert in grossen, gelben Blöcken aus.

Fig. 1.

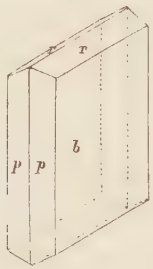
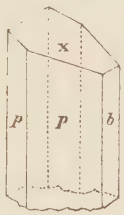


Fig. 2.



Herr Professor M. Haushofer hatte die grosse Güte, die Krystallmessung des Paranitrophenyl-β-aethoxynitropropionsäuremethyl- und aethylaethers zu übernehmen.

Seine Angaben über die aus heissem Aether oder auch aus ammoniakalischem Alkohol erhaltenen Krystalle sind folgende:

I. Methylaether: „Der Körper gehört dem monoklinen System an, und die Krystallisation tritt in zwei verschiedenen Typen auf (Fig. 1 und 2). Es wurde beobachtet die Combination

$$\infty P (p),\ \breve{P}\infty (r) \text{ und } \infty \breve{P}\infty (b) \text{ (Fig. 1)}$$

$$a : b : c = 0{,}8489 : 1 : 0{,}5170$$

$$\beta = 87^0\ 25'$$

	Gemessen:	Berechnet:	
r : r =	* 125° 22′	— —	(oben)
p : p =	* 99° 25′	— —	(vorn)
p : r =	* 109° 7′	— —	(vorn oben)
r : b =	117° 20′	117° 19′	
p : b =	130° 18′	130° 18′	
r : p =	105° 30′	105° 25′	(vorn unten).

Die Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Kante b/p unter 51° resp. 39°.

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet; die Flächen p überwiegen, b tritt zurück; gewöhnlich findet sich eine schiefliegende Endfläche x, welche stark gewölbt ist und deshalb keine sichere Messung gestattet; sie nähert sich jedoch in ihrer Lage meistens der Fläche r. Nicht selten sind Zwillingsverwachsungen zweier Individuen nach b mit einspringendem Winkel der beiden gegeneinanderfallenden Flächen x (Fig. 2).“

II. Aethylaether: „Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2{,}7475 : 1 : ?$$

Prismatische Krystalle der Combination $\infty P \cdot oP$.

Gemessen:

$$\infty P : \infty P^* = 140^0\ —' \text{ (seitliche Prismenkante)}$$

$$oP : \infty P = 90^0\ 30';$$

die Auslöschungsrichtung auf ∞P schneidet die Prismenkante unter 25° resp. 65°.“

Die Verbindungen vermögen nicht mehr Bromwasserstoff zu addiren; sie zeichnen sich ferner vor den entsprechenden Dinitrozimmtsäureaethern, vermuthlich wegen der fehlenden doppelten Bindung, durch eine viel grössere Beständigkeit aus; sie lösen sich in kaustischen Alkalien in der Kälte ohne Zersetzung auf und färben sich erst bei längerem Stehen oder beim Kochen braun; in verdünnter Sodalösung lösen sie sich ohne Zersetzung beim Erwärmen auf und können aus dieser wie auch aus der Lösung in kaustischen Alkalien durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt werden.

Ueberschüssige concentrirte Alkalilauge fällt die Alkalisalze in flimmernden Blättchen aus, die sich jedoch nicht isoliren liessen; ich stellte daher behufs Gewinnung von Salzen zuerst die Ammoniakverbindungen dar, welche sich als schneeweisse äusserst voluminöse Massen ausscheiden, wenn man trockenes Ammoniak in die aetherische Lösung des Dinitrozimmtsäureaethers leitet. Die so gewonnenen Ammoniaksalze sind beständiger als diejenigen der oben beschriebenen Paranitrophenyloxynitropropionsäureaether, zersetzen sich jedoch, auf einem porösen Teller getrocknet, an der Luft ziemlich rasch, indem sie Ammoniak abgeben und den meth- resp. aethoxylirten Dinitrozimmtsäureaether regeneriren.

Frisch gefällt und mit Aether ausgewaschen lösen sie sich in Wasser ohne Veränderung klar auf, jedoch zeigt eine bereits nach wenigen Stunden auftretende Trübung, verbunden mit Ammoniakentwicklung, den Beginn einer Dissociation des Salzes an. Aus der klaren Lösung erhält man durch doppelte Umsetzung die Metallsalze als unlösliche Niederschläge; das Cu- und Ni-Salz sind grünliche, das Ag-, Hg-, Ba-, Ca-Salz weisse bis graue Pulver, die sich unzersetzt bei 50° trocknen lassen.

Es wurden analysirt das Ag- und das Ba-Salz des Paranitrophenyl-β-aethoxynitropropionsäuremethylaethers:

Gefunden:

I. Ag = 25,64 %.
II. Ag = 26,25 %.
III. Ba = 19,15%.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH(O.C_2H_5).C.Ag(NO_2).COO.CH_3\\NO_2\end{cases}$:

Ag = 26,66 %.
Ba = 18,74 %.

Auch hier war es nicht möglich, durch Einwirkung von Jodaethyl auf das Silbersalz eines dieser Aether ein Alkylsubstitutionsprodukt zu erhalten, indem das Reaktionsprodukt z. B. aus dem Salz des Paranitroaethoxynitropropionsäuremethylaethers und Bromamyl bei der Verbrennung Zahlen ergab, die eigenthümlicherweise genau auf den regenerirten Dinitroaether stimmten:

0,2704 gr Subst. gaben:
0,4790 CO_2 und 0,1201 H_2O.

Gefunden:
48,29 % C.
4,93 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH(O.C_2H_5).C(C_5H_{11})(NO_2).COO.CH_3\\NO_2\end{cases}$:

C = 55,43 %.
H = 6,52 %.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH(O.C_2H_5).CH(NO_2).COO.CH_3\\NO_2\end{cases}$:

C = 48,32 %.
H = 4,70 %.

Nach den oben als wahrscheinlich hingestellten Formeln sind diese Salze denen der secundären Nitroaethane (wie Nitropropan, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH(NO_2)$) analog; wie diese geben sie in alkalischer Lösung auf Zusatz von Bromwasser Bromsubstitutionsprodukte, die in Form öliger Niederschläge sich nicht mehr in Alkalien lösen. (Vgl. weiter unten die analogen Verbindungen des Dinitrostyrols.)

Dinitrozimmtsäure.

Trägt man Paranitrozimmtsäure, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter 0° abgekühlt, langsam in die ca. 7 fache Menge Salpeterschwefelsäure von ca. minus 20° ein und sorgt dafür, dass die Temperatur des Gemisches während der Reaktion nie über minus 10° steige, so erstarrt während des Eintragens die allmählich immer dicker werdende Flüssigkeit schliesslich zu einem festen Brei schneeweisser flimmernder Blättchen, welche höchst wahrscheinlich die freie Dinitrozimmtsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}/CH=C(NO_2)\cdot COOH\\\backslash NO_2\end{matrix}$$

darstellen. Dieselbe ist jedoch nur bei dieser niedrigen Temperatur beständig und zerfällt schon bei 0° glatt in CO_2 und Dinitrostyrol, einen Körper, der weiter unten beschrieben wird. Trotz allen Vorsichtsmassregeln und Versuchen (ich goss u. a. das auf minus 20° abgekühlte Nitrirungsgemisch in ein Gemenge von Aether und Eis von eben dieser Temperatur in der Hoffnung, die Dinitrosäure in den Aether aufnehmen zu können, da dieselbe, auf diese Weise von dem Nitrirungsgemisch getrennt, vielleicht beständig wäre), gelang es nicht, die Säure zu isoliren, da

sie sich wenige Grade über 0° vollständig in die angegebenen Componenten spaltete.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln scheint sie leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich zu sein; doch scheidet nach kürzester Zeit die anfangs klare Lösung unter CO_2-Entwicklung weisse flimmernde Blättchen aus, und das Produkt dieser Zersetzung, welche lebhaft an das Verhalten der Nitroessigsäure erinnert, erwies sich bei der Analyse als ein

Dinitrostyrol.

Dasselbe kann bequemer so erhalten werden, dass man die Auflösung von Paranitrozimmtsäure in concentrirter Schwefelsäure auf 0° abgekühlt in die Salpeterschwefelsäure einträgt, deren Temperatur während der Operation nicht über + 10° steigen darf, zu welchem Ende man das Gefäss mit Eis umgibt. Die Reaktion geht unter regelmässiger lebhafter Kohlensäureentwicklung vor sich und ist nach dem Aufhören der letzten als beendigt anzusehen.

(Erwärmt sich das Gemisch über + 10°, so wird die Paranitrozimmtsäure unter stürmischer Gasentwicklung grösstentheils zu Paranitrobenzaldehyd oxydirt.)

Hat man die Bedingungen bez. der Temperatur vorsichtig inne gehalten, so ist alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, und giesst man dieselbe nun in dünnem Strahl langsam auf Eis, so wird die zuerst milchige Ausscheidung in kurzer Zeit fest und kann nun, da sie fast in allen andern gebäuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden, aus welchem sich die Substanz in Form von gelben hübschen Blättchen ausscheidet; aus heissem Essigsäureanhydrid krystallisirt sie unverändert in glänzenden, hellgelben Nadeln.

Die Reaktion bei der Nitrirung verläuft nach folgender Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = CH - COOH\\NO_2\end{cases} + NO_2 \cdot OH =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)H\\NO_2\end{cases} + H_2O + CO_2.$$

I.

0,2930 gr Subst. gaben:

0,5310 CO_2 und 0,0829 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_6N_2O_4$:
49,42 % C.	C = 49,48 %.
3,14 % H.	H = 3,09 %.
	N = 14,43 %.

II.

0,2785 gr Subst. gaben:

0,5063 CO_2 und 0,0812 H_2O.

Gefunden:
49,56 % C.
3,23 % H.

III.

0,2587 gr Subst. gaben:

32 $^{cc.}$ N = 0,0367 N.

Gefunden:
14,18 % N.

Das Dinitrostyrol entspricht durchaus den secundären Nitroverbindungen der Fettreihe und besitzt ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom; in kaustischen Alkalien löst es sich, vorsichtig und kurze Zeit erwärmt, auf, färbt sich aber bald dunkel und zersetzt sich; Bromwasser fällt

aus der Lösung ein gut krystallisirendes Bromsubstitutionsprodukt, $C_6H_4\begin{cases}CH = CBr(NO_2)\\NO_2\end{cases}$, das sich nicht mehr in Alkalien löst; dasselbe schmilzt bei 148° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen, die in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich sind.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, zerfällt das Dinitrostyrol unter stürmischer Gasentwicklung glatt in CO, Hydroxylamin und Paranitrobenzaldehyd,

$$C_6H_4\begin{cases}CH = C(NO_2)H\\NO_2\end{cases} + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} + NH_3O + CO,$$

welch letztere beide Componenten sich zum Theil unter H_2O-Austritt wieder vereinigen und das schon bei der analogen Zersetzung des Dinitrozimmtsäureaethers (siehe oben) beschriebene Paranitrobenzaldoxim bilden.

Reduktion des Dinitrozimmtsäureaethers.

Eine willkommene Unterstützung des weiter oben erbrachten Beweises für die Constitution der Dinitrozimmtsäure resp. ihrer Aether war durch das Studium des Verhaltens dieser Substanzen gegen Reduktionsmittel zu erwarten; lag nämlich ein Sapetrigsäureaether vor, so musste sich der Stickstoff als Ammoniak abspalten, während eine wahre Nitroverbindung den Uebergang der Nitro- in die Amidogruppe erwarten liess. Da ferner, wenn sich letztere Voraussetzung bestätigte, zwei Nitrogruppen unter so ganz verschiedenen Umständen in einem Molekül vereinigt sind, musste es von Interesse sein, ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel einzeln

zu studiren. Denn war man einerseits berechtigt, eine glatte Reduktion der aromatischen Nitrogruppe vorauszusehen, so war anderseits auch die Möglichkeit einer solchen der fetten Nitrogruppe wohl anzunehmen, seitdem V. Meyer seine Nitroaethane glatt durch Wasserstoff in Amine überführen lehrte.

Desgleichen fand die Annahme einer α-Stellung der fetten Nitrogruppe eine erwünschte Stütze, wenn es gelang, aus dem Dinitrozimmtsäureaether zu Erlenmeyer's Paraamidophenylalanin zu gelangen (siehe theoret. Theil).

Von einer partiellen oder durchgreifenden Reduktion waren somit interessante Aufschlüsse zu erwarten.

Diamidohydrozimmtsäure.

(Paraamidophenylalanin.)

Gegen Reductionsmittel ist der Dinitrozimmtsäureaether sehr unbeständig; in aetherischer Lösung oder in festem Zustand mit Schwefelammonium behandelt, verharzt er fast augenblicklich; das weiter oben beschriebene Ammoniaksalz in ammoniakalischem Aether suspendirt oder in wässriger oder alkoholischer ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, erleidet keine bemerkenswerthe Veränderung; Zinn oder Zink mit Essigsäure färben den Dinitroaether unter Zersetzung sofort dunkelroth, Eisenvitriol mit Soda oder Ammoniak war wegen der Unlöslichkeit der Substanz in diesen Mitteln einerseits, ihrer Unbeständigkeit gegen dieselben anderseits ausgeschlossen.

Am besten kam ich nach zahlreichen missglückten Versuchen zum Ziel, wenn ich folgendes Verfahren beobachtete:

Der Dinitrozimmtsäureaether wird in nicht zu fein vertheiltem Zustand in Portionen von höchstens 10 Gramm mit Zinngranalien vermischt und zu diesem Gemenge das

4—6 fache Volum Aether gegossen; nun wird concentrirte Salzsäure zugegeben (doch muss das Zinn im grossen Ueberschuss bleiben) und der Kolben, mit einem Kühler verbunden, in kaltes Wasser gestellt. Die Reaktion verläuft dann langsam und ruhig und kann nach 6 bis 8 Stunden als vollendet angesehen werden, bis zu welchem Zeitpunkt sich alles zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit gelöst hat. Man verdünnt nun mit ziemlich viel Wasser, bläst den Aether ab, stumpft die überschüssige Salzsäure mit Soda nicht ganz bis zur Neutralisation ab und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Die abfiltrirte, mit Wasser nachgewaschene, noch etwas saure Lösung, die vollständig farblos sein muss, wird nun eingedampft, bis sich auf der Oberfläche Kochsalzkrystalle auszuscheiden beginnen. Nun wird erkalten gelassen und dann Natronlauge im Ueberschuss zugefügt, wodurch es möglich wird, dem Gemenge mittelst Aether einen basischen Körper von der Formel $C_8 H_8 N_2$ zu entziehen, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

Aus der von der aetherischen Schicht getrennten alkalischen, wässrigen Flüssigkeit das gebildete Reduktionsprodukt zu isoliren, ist mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden. Nach zahlreichen Versuchen wurde folgendes Verfahren als das zweckmässigste erkannt:

Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei sich, wenn die ganze Operation sorgfältig geleitet war, das Gemenge von Kochsalz und dem salzsauren Salz der Amidoverbindung mit hellgelber Farbe von reinlichem Aussehen ausscheiden muss. Die gut getrocknete, pulverisirte Masse wird nun unter Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure mit heissem, absolutem Alkohol behandelt, worin sich das salzsaure Salz der Amidosäure leicht löst, während fast alles Kochsalz zurückbleibt. Dann filtrirt man ab und wäscht mit Alkohol nach.

Fügt man jetzt zu dem gelb gefärbten Filtrat alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschuss und lässt in einer offenen Schale stehen, so scheidet sich nach einigen Stunden die freie Amidosäure in langen weichen, seideglänzenden weissen Nadeln aus, die äusserst voluminös das ganze Gefäss erfüllen. Von dem zugleich ausgeschiedenen Chlorammonium lassen sie sich mechanisch leicht trennen und werden nun am zweckmässigsten durch Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit dem zwei- bis dreifachen Volum Alkohol gereinigt; eine zweimalige Behandlung des Körpers auf diese Weise genügt, um ihn analysenrein zu erhalten.

Wie die Analyse ergab, stellt dieses Produkt nicht die erwartete Diamidozimmtsäure dar, sondern sie lieferte Zahlen, die für eine weiter reducirte Diamidohydrozimmtsäure stimmten.

I.

0,2836 gr Subst. gaben:

0,5702 CO_2 und 0,1835 H_2O.

Gefunden:

54,82 % C.
7,18 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_2 - CH(NH_2).COOH\\NH_2\end{cases}$ + H_2O:

C = 54,54 %.
H = 7,07 %.
N = 14,14 %.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH = C(NH_2).COOH\\NH_2\end{cases}$ + H_2O:

C = 55,10 %.
H = 6,12 %.
N = 14,28 %.

II.

0,2057 gr Subst. gaben:

0,4125 CO_2 und 0,1394 H_2O.

Gefunden:

54,68 % C.
7,52 % H.

III.

0,1276 gr Subst. gaben:

16 cc. N = 0,0178 N.

Gefunden:

13,98 % N.

Die Verbindung muss daher als Paraamidophenylalanin aufgefasst werden, und sie erwies sich in der That beim Vergleich mit einer von Herrn Professor Erlenmeyer gütigst überlassenen Probe als identisch mit dem von ihm dargestellten Körper.

Das Paraamidophenylalanin ähnelt in seinen Eigenschaften bereits sehr dem Tyrosin, löst sich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether, ist dagegen in Wasser, aus dem es in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, sehr viel leichter löslich als Tyrosin.

Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zersetzt, das Kupfersalz, durch Behandeln der Säure mit frisch gefälltem Kupferoxyd bereitet, krystallisirt in violettblauen Kryställchen, die sich, einmal ausgeschieden, in Wasser schwer lösen.

Die salzsaure Platinverbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus in strahlig krystallinischen Massen beim Verdunsten aus.

Die freie Säure krystallisirt mit einem Molekül Wasser, das erst beim Trocknen auf 130° entweicht.

0,1640 gr Subst. verloren:

0,0151 H_2O bei 130°.

Gefunden:	Berechnet:
9,20 % H_2O.	9,09 % H_2O.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt ohne Wasser aus verdünntem Alkohol in kleinen Nädelchen und besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot SO_4H_2$.

Tyrosin.

Um jeden Zweifel an der Constitution der Diamidohydrozimmtsäure zu beseitigen, wurde die Paraamidogruppe durch Kochen der ersteren mit der berechneten Menge salpetrigsaurem Natron in sehr verdünnter, wässriger, angesäuerter Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Die Reaktion verläuft jedoch auch bei Anwendung der berechneten Menge Nitrit nicht glatt, sondern es bilden sich braune amorphe Zersetzungsprodukte. Aus der von diesen abfiltrirten und mit Thierkohle behandelten, wässrigen, sauren Lösung lässt sich das Tyrosin nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad durch alkoholisches Ammoniak extrahiren, aus dem es sich beim Stehen an der Luft in seideglänzenden, weissen Nadeln ausscheidet.

Es gab die für Tyrosin charakteristische Reaktion mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd und zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

0,1470 gr Subst. gaben:

0,3240 CO_2 und 0,0861 H_2O.

Gefunden:

60,10 % C.

6,50 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_2 - CH(NH_2).COOH \\ OH\end{cases}$:

C = 59,67 %.
H = 6,08 %.

Paraamidobenzylcyanid.

Das oben angeführte, bei der Reduction neben Diamidohydrozimmtsäure entstehende Produkt wird in der angegebenen Weise durch Extraktion der alkalischen Reduktionsflüssigkeit durch Aether von letzterer Verbindung getrennt.

Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt erstere als hellgelbes Oel, das nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwieriger in Wasser, aus dem sie bei langsamem Abkühlen in grossen atlasglänzenden Blättern auskrystallisirt.

Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_8N_2$ schliessen liessen.

I.

0,2732 gr Subst. gaben:

0,7281 CO_2 und 0,1551 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
72,67 % C.	C = 72,72 %.
6,30 % H.	H = 6,06 %.
	N = 21,21 %.

II.

0,2503 gr Subst gaben:

46,0 cc. N = 0,0523 N.

Gefunden:

N = 20,88 %.

III.

0,2779 gr Subst. gaben:

50,7 cc. N = 0,0557 N.

Gefunden:

N = 20,70 %.

IV.

0,2339 gr Subst. gaben:

43,3 cc. N = 0,0476 N.

Gefunden:

N = 21,02 %.

Die Base schmilzt bei 46° und destillirt unzersetzt bei 312°; sie besitzt einen schwachen, an Anilin erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig. Eine Bestimmung der Dampfdichte (nach V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt) ergab die einfache Molekulargrösse $C_8 H_8 N_2$.

0,0749 gr Subst. gaben bei:

t = 13° und B (auf 0° red.) 719,4 mm. 13,4 cc.

Gefunden:	Berechnet:
D = 4,78.	D = 4,56.

Für eine Verbindung von der Formel $C_8 H_8 N_2$ sind mehrere Strukturformeln denkbar. War es schon der Bildung aus Dinitrozimmtsäure wegen sehr unwahrscheinlich, dass die Base als Diamidophenylacetylen, $C_6 H_4 \begin{matrix} C \equiv C(NH_2) \\ NH_2 \end{matrix}$ aufzufassen sei, so ergab auch eine Untersuchung der Salze, dass die Verbindung stets einbasisch auftritt, mithin nur eine (para) Amidogruppe enthält.

Das salpetersaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen

Lösung in grossen bräunlichen Blättern. Die in Wasser ebenfalls leicht lösliche Salzsäureverbindung krystallisirt in feinen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz $(C_8 H_8 N_2 \cdot HCl)_2 \cdot Pt Cl_4$.

I.

0,1947 gr Subst. gaben:

0,0562 Pt.

Gefunden: 28,86 % Pt.

Berechnet: $Pt = 28,93$ %.

II.

0,3280 gr Subst gaben:

0,0950 Pt.

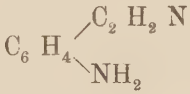
Gefunden: 28,96 % Pt.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwerer löslich als die freie Base und krystallisirt in langen, glänzenden, weissen Nadeln.

Gefunden: 26,92 % $H_2 SO_4$.

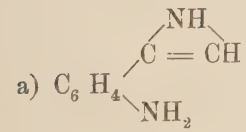
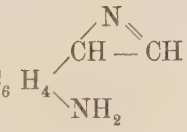
Berechnet für $(C_8 H_8 N_2)_2 . H_2 So_4$: $So_4 H_2 = 27,07$ %.

Da ferner das ganze Verhalten der Verbindung die Auffassung desselben als Paraamidoindol ausschliesst, scheint die Formel

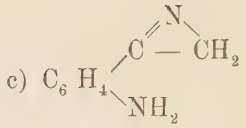


die sich weiter in

I.

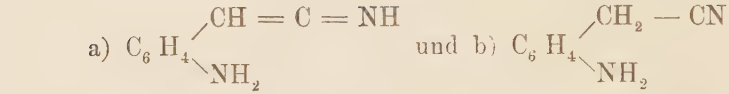
a)  , resp. b) 

und



oder aber in

II.



auflösen lässt, die wahrscheinlichste.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Base schon beim gelinden Erwärmen ein; man erhält ein beständiges Acetylprodukt, das aus Benzol in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und bei höherem Erhitzen unzersetzt destillirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I.

0,2235 gr Subst. gaben:

0,5611 CO_2 und 0,1167 H_2O.

Gefunden:

68,48 % C.

5,80 % H.

Berechnet für $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$:

C = 68,96 %.

H = 5,74 %.

N = 16,09 %.

Berechnet für $C_8H_6N_2(C_2H_3O)_2$:

C = 66,67 %.

H = 5,56 %.

N = 12,96 %.

II.

0,1954 gr. Subst. gaben:

27,7 cc. N = 0,0315 N.

Gefunden:

N = 16,12 %.

Die Verbindung repräsentirt daher ein Monoacetylderivat der Base, was im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass dieses Acetylprodukt von salpetriger Säure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, die Existenz einer NH-Gruppe in der Base (Formel Ia und IIa) wenig wahrscheinlich macht.

Man konnte die Verbindung daher als Paraamidoderivat des von Städel[1]) dargestellten Isoindols betrachten, und ich stellte infolgedessen Versuche an, aus Isoindol (nach Städel dargestellt aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak) durch Nitriren mittelst Salpeterschwefelsäure und durch Amidiren dieses Produktes zu einer identischen Verbindung zu gelangen.

Isoindol wird durch Eintragen in stark abgekühlte Salpeterschwefelsäure leicht nitrirt. Es entstehen hierbei zwei isomere Nitroprodukte, die sich durch ihre Löslichkeit in heissem Chloroform von einander trennen lassen. Beide liefern indess bei der Reduktion über 100° schmelzende Amidoderivate, welche keine Aehnlichkeit mit der von mir dargestellten Verbindung besassen.

Die Versuche in dieser Richtung wurden abgebrochen, nachdem V. Meyer[2]) durch eine Bestimmung der Dampfdichte des Isoindols gezeigt hatte, dass demselben die verdoppelte Formel $C_{16} H_{14} N_2$ zukommt.

Es blieben nun noch die beiden Formeln IIa und b in Erwägung zu ziehen; das Experiment entschied für die letztere, wie aus folgenden zwei Beweisen erhellt:

Einerseits wurde die Base $C_8 H_8 N_2$ mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 1½ Stunden auf 130° erhitzt. Beim Verdampfen der Lösung schieden sich auf Zusatz von Natriumacetat glänzende, hellgelbe Blättchen aus, die

1) Berl. Ber. XIII, 837.
2) V. Meyer und F. P. Treadwell, Berl. Ber. XVI, 342.

sich gemäss ihrer Löslichkeit in Alkalien und Säuren als Amidosäure charakterisirten, ferner den Schmelzpunkt 197° und alle anderen Eigenschaften zeigten, welche Radziszewski[1]) und Bedson[2]) für die Paraamidophenylessigsäure angeben.

Anderseits ging ich vom Paranitrobenzylcyanid $C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - CN\\NO_2\end{matrix}$ aus und führte dasselbe durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung über, welche schon von Czumpelik[3]) kurz beschrieben ist. Dieselbe stimmte nun in allen ihren Eigenschaften (Krystallform, Schmelzpunkt, Siedepunkt) auf das genaueste mit der von mir dargestellten Base $C_8H_8N_2$ überein, wie auch das schwefel-, salz- und salpetersaure Salz, sowie die Acetylverbindung der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen sich als vollkommen identisch erwiesen.

Um ganz sicher zu gehen, wurde das synthetische Cyanid ebenfalls nach der oben angegebenen Methode zu Paraamidophenylessigsäure verseift, welche in allen ihren Eigenschaften vollständig mit der Säure übereinstimmte, die ich durch Einwirkung von heisser Salzsäure auf die Base $C_8H_8N_2$ erhalten hatte.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Base $C_8H_8N_2$ das Cyanid der Paraamidophenylessigsäure darstellt und derselben demgemäss die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - CN\\NH_2\end{matrix}$$

zukommt.

---

1) Berl. Ber. II, 209.
2) Chem. Soc. 37, 92.
3) Berl. Ber. III, 474.

Die höchst eigenthümliche, meines Wissens bis dahin noch nie beobachtete Erscheinung der Reduktion einer Nitrogruppe zur Cyangruppe ist der Grund, weshalb ich der Annahme eines derartigen Verlaufs der Reaktion anfänglich keine Beachtung geschenkt und der Verbindung $C_8 H_8 N_2$ zuerst die Formel eines Amidoisoindols[1]) (Paraamidophenylamphinitrils) beigelegt hatte.

1) Berl. Ber. XVI, 1023 ff.